

Поверхностная магнитная анизотропия наночастиц CoFe_2O_4 с гигантским низкотемпературным гистерезисом

К.А. Мозуль, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022, Украина
E-mail: monk813@mail.ru*

А.Н. Блудов, В.А. Пащенко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

В.Н. Баумер, В.В. Ващенко, М.А. Колосов, А.П. Крышталь, М.Ф. Проданов

Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов», пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61001, Украина

Статья поступила в редакцию 28 мая 2012 г., после переработки 27 сентября 2012 г.

Наночастицы ферритмагнетика CoFe_2O_4 размерами 4–16 нм синтезированы пиролизом смеси ацетил-ацетонатов железа и кобальта. В интервале температур 4,2–500 К исследованы полевые зависимости намагниченности и петли гистерезиса в магнитных полях до 4000 кА/м. Обнаружен весомый знакопеременный по температуре вклад «поверхностной» анизотропии в эффективную магнитную анизотропию наночастиц. Установлена корреляционная связь магнитных характеристик, отражающих специфику малых частиц, таких как «поверхностная» анизотропия, намагниченность, высокополевая восприимчивость.

Наночастички ферритмагнетика CoFe_2O_4 розмірами 4–16 нм синтезовано піролізом суміші ацетил-ацетонатів заліза та кобальту. У інтервалі температур 4,2–500 К досліджено польові залежності намагніченості та петлі гістерезису в магнітних полях до 4000 кА/м. Виявлено вагомий знакозмінний по температурі внесок «поверхневої» анізотропії в ефективну магнітну анізотропію наночастинок. Встановлено кореляційний зв'язок магнітних характеристик, які відбивають специфіку малих частинок, таких як «поверхнева» анізотропія, намагніченість, високопольова сприйнятливість.

PACS: 75.75.-c Магнитные свойства наноструктур;
75.30.Gw Магнитная анизотропия;
75.50.Gg Ферритмагнетики.

61022 Ключевые слова: ферритмагнетик, кобальтовая шпинель, нанокристалл, технология, магнитный гистерезис, поверхностная анизотропия.

1. Введение

Заметное отличие магнитных свойств систем малых частиц от свойств макроскопического аналога определяется, прежде всего, спецификой индивидуальных частиц, связанной с влиянием поверхностного и размерного факторов. Эффект поверхности обусловлен нарушением элементного состава [1] и ло-

кальной симметрии кристаллической структуры, что приводит к изменению и даже разрыву обменных связей и изменению одноионного вклада в энергию магнитной анизотропии. В результате в приповерхностном слое частицы формируется «скошенная» магнитная структура [2], спонтанная намагниченность уменьшается, а также возникает специфический вклад

в магнитную анизотропию — «поверхностная» анизотропия [3]. Размерный эффект проявляется в том, что частица малого объема способна при определенной температуре изменить свое магнитное состояние: перейти из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное состояние [4]. Дополнительным фактором, формирующим магнитные свойства систем малых частиц, является межчастичное магнитное взаимодействие, которое влияет на процессы намагничивания и от которого зависят такие параметры, как магнитная восприимчивость, поле насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила.

Цель данной работы — выяснение роли «поверхностной» анизотропии в процессах намагничивания и перемагничивания ансамбля наночастиц CoFe_2O_4 в широком интервале температур, а также определение низкотемпературной составляющей магнитной анизотропии приповерхностного слоя.

Выбор объекта исследования обусловлен прежде всего тем, что феррит кобальта обладает максимальной магнитокристаллической анизотропией из ферритов структурного класса шпинели благодаря большому одноионному вкладу в анизотропию ионов Co^{2+} , локализованных в октаэдрической позиции кристаллической решетки [5].

В связи с поставленной целью нами был решен ряд первостепенных задач.

Для увеличения долевого вклада структурно-дефектной приповерхностной области частиц по отношению к объемной ($V^{\text{surf}}/V^{\text{core}}$) была использована технология, обеспечивающая получение предельно малых частиц с размерами у нижней границы нанометрового диапазона и относительно узким распределением по объемам. При этом высокая магнитокристаллическая анизотропия феррита кобальта даже при малом объеме частиц предполагает магнитоустойчивое состояние системы в исследуемом интервале температур.

Было также предусмотрено ослабление (возможно, и устранение) межчастичного магнитного взаимодействия в порошковом образце. Для этого частицы обрабатывались ПАВ, что обеспечило дистанцирование частиц относительно близлежащих. Кроме того, используемый для измерений на SQUID-магнитометре экспериментальный образец с предельно малой массой не предполагал плотной упаковки частиц (на поверхности подложки площадью $0,2 \text{ см}^2$ распределялось количество частиц общей массой 1,5 мг).

Таким образом, выбор состава феррита, заданная дисперсность частиц, ослабление межчастичного магнитного взаимодействия за счет формирования органической оболочки позволяют сделать поверхностный фактор [6] доминирующим в сравнении с размерным и коллективным факторами.

2. Способ получения и аттестация экспериментального порошкового образца

Магнитные наночастицы CoFe_2O_4 были получены пиролизом смеси ацетилацетонатов железа $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и кобальта $\text{Co}(\text{acac})_2$, взятых в стехиометрическом соотношении, согласно методике, описанной в работе [7]. Смесь $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (2,39 г, 6,7 ммоль), $\text{Co}(\text{acac})_2$ (0,85 г, 3,3 ммоль), 1,2-гексадекандиола (12,9 г, 50 ммоль), олеиновой кислоты (8,47 г, 30 ммоль), олеиламина (8,03 г, 30 ммоль) в 100 мл дибензилового эфира нагревают при перемешивании до 40°C . Смесь вакуумируют до 20 мбар в течение 10 мин, и емкость заполняют аргоном; эту процедуру повторяют три раза, затем нагревают до 120°C в вакууме до полного удаления летучих продуктов, заполняют аргоном и нагревают до 200°C со скоростью $10^\circ \text{C}/\text{мин}$, выдерживают 50 мин и нагревают до 300°C за 15 мин. Полученную смесь темного цвета перемешивают при этой температуре один час и охлаждают в атмосфере аргона. Полученный продукт осаждают *i*-PrOH и выделяют центрифугированием (2000 мин^{-1}). Продукт очищают трехкратным переосаждением: диспергируют в гексане, осаждают *i*-PrOH (к которому добавлено 2 % олеиновой кислоты и олеиламина), центрифугируют. Темный осадок диспергируют в гексане, отделяют от шлама на центрифуге (4000 мин^{-1}), фильтруют через 250 мкм фильтр, упаривают досуха в потоке аргона и сушат в вакууме. Выход продукта 0,62 г.

Элементный анализ проводился методом электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV с системой рентгеновского микроанализа INCA-450. По данным элементного микроанализа, полученный продукт содержит 50,8 вес.% Fe и 14,0 вес.% Co, что соответствует соотношению числа атомов $\text{Co}:\text{Fe} = 1:3,83$ и свидетельствует о значительном ($\approx 90\%$) избытке железа в полученном продукте.

Рентгеноструктурное исследование образца выполнено на порошковом дифрактометре «Siemens D500» в медном излучении с графитовым монохроматором на вторичном пучке ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, время накопления 30 с в каждой точке). Расчет дифрактограммы по методу Ритвельда выполнен с использованием программы «FullProf» [8]. Для определения инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана, снятая в аналогичных условиях с шагом $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$.

Дифрактограмма порошкового образца и результаты ее расчета показаны на рис. 1. Основной фазой в образце является феррит кобальта CoFe_2O_4 со структурой шпинели с параметром решетки $a = 0,83803(3) \text{ нм}$ (см. верхний ряд штрихов на рис. 1). Примесной фазой (нижний ряд штрихов) является гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним размером частиц 4,4 нм. Содержание этой фазы в образце составляет $11 \pm 3 \text{ вес. \%}$. Такое количество

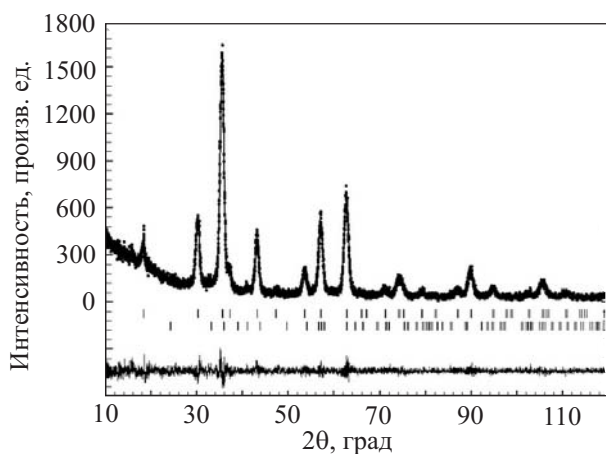


Рис. 1. Дифрактограмма порошкового образца CoFe_2O_4 .

гематита лишь частично (приблизительно на 30 %) объясняет избыточное содержание железа в образце, полученное из элементного микроанализа. Оставшееся количество избыточного железа, возможно, входит в состав образца в виде аморфной примеси.

Сравнение полученного значения параметра решетки $a = 0,83803(3)$ нм для основной фазы с данными работы [9] ($a = 0,83806$ нм) показывает хорошее соответствие, однако при уточнении катионного состава обнаружены некоторые различия. Так, описанная в работе [9] структура является частично обращенной и имеет формулу $(\text{Co}_{0,255}\text{Fe}_{0,745})[\text{Co}_{0,745}\text{Fe}_{1,255}]\text{O}_4$, в то время как полученные нами результаты показывают, что кобальт отсутствует в тетраэдрических позициях и формулу соединения можно записать как $(\text{Fe}_1)[\text{Co}_1\text{Fe}_1]\text{O}_4$.

Следует отметить, что примесная слабомагнитная фаза (~11 вес. %) не принималась во внимание при рассмотрении вкладов в анизотропию исследуемой высокоанизотропной системы.

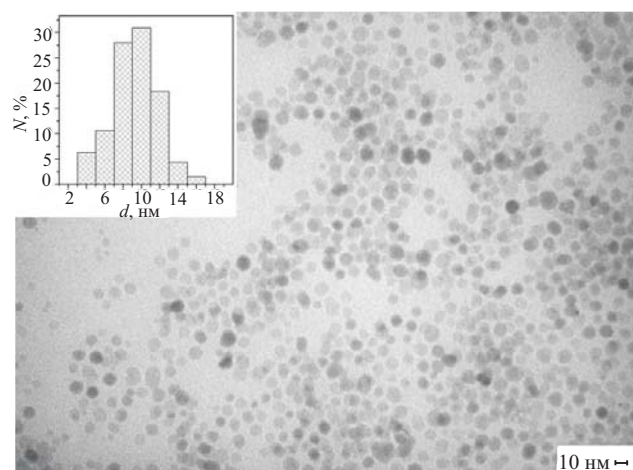


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок частиц CoFe_2O_4 . На вставке: распределение частиц по размерам со статистикой 250 частиц.

Определение размера частиц было проведено методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе СЭЛМИ ПЭМ-125к при 100 кВ. На рис. 2 представлен электронно-микроскопический снимок частиц и их распределение по размерам. Среднестатистический размер частиц составляет 9,1 нм.

3. Экспериментальные методы исследования магнитных свойств

Измерения основных кривых намагничивания и петель гистерезиса проведены в интервале температур 4,2–500 К в магнитных полях, соизмеримых с полем магнитокристаллической анизотропии макроскопического аналога. Исследования в низкотемпературной области 4,2–250 К в полях до 4000 кА/м проводились на SQUID-магнитометре (MPMS-XL5 Quantum Design). Частицы исследуемого порошка фиксировали с помощью клея БФ-2. При измерениях полевых зависимостей намагниченности всех образцов использована одинаковая скорость развертки по полю, а при измерениях температурных зависимостей — одинаковая скорость изменения температуры. Высокотемпературные измерения (300–500 К) выполнялись на маятниковом магнитометре лабораторного типа в полях до 1400 кА/м. В этих экспериментах уплотненный ферритовый порошок массой 10–15 мг помещали в кварцевую капсулу с последующей фиксацией частиц клеем БФ-2. Кривые намагничивания и петли гистерезиса при каждой фиксированной температуре измеряли на образцах, не подвергавшихся ранее воздействию магнитного поля.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основные кривые намагничивания образца представлены на рис. 3. На рис. 3(а) показана серия кривых, полученных в температурном интервале 4,2–250 К, на рис. 3(б) — в интервале 300–500 К. Обращает на себя внимание различный характер полевой зависимости намагниченности для низкотемпературного и высокотемпературного интервалов. Как будет показано далее, это связано с отличием более чем на порядок значений поля эффективной магнитной анизотропии.

Кривые $\sigma(H)$ для $T = 4,2; 50; 77$ К имеют ярко выраженный SW характер, присущий модельной системе не взаимодействующих между собой частиц [10].

На заметный вклад приповерхностного слоя указывает скошенной магнитной структурой указывает ненасыщаемость кривых намагничивания в больших полях и более низкие значения намагниченности по сравнению с макроаналогом, для которого $\sigma_s = 92,8 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ в поле $H = H_{ac} = 6287 \text{ кА/м}$ при 4,2 К и $82 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ в поле $H = H_{ac} = 1353 \text{ кА/м}$ при 300 К [11,12].

Если учесть, что толщина структурно-дефектного приповерхностного слоя δ для наночастиц феррита CoFe_2O_4 составляет ~ 1 нм ($T = 4,2 \text{ К}$) [13], то для

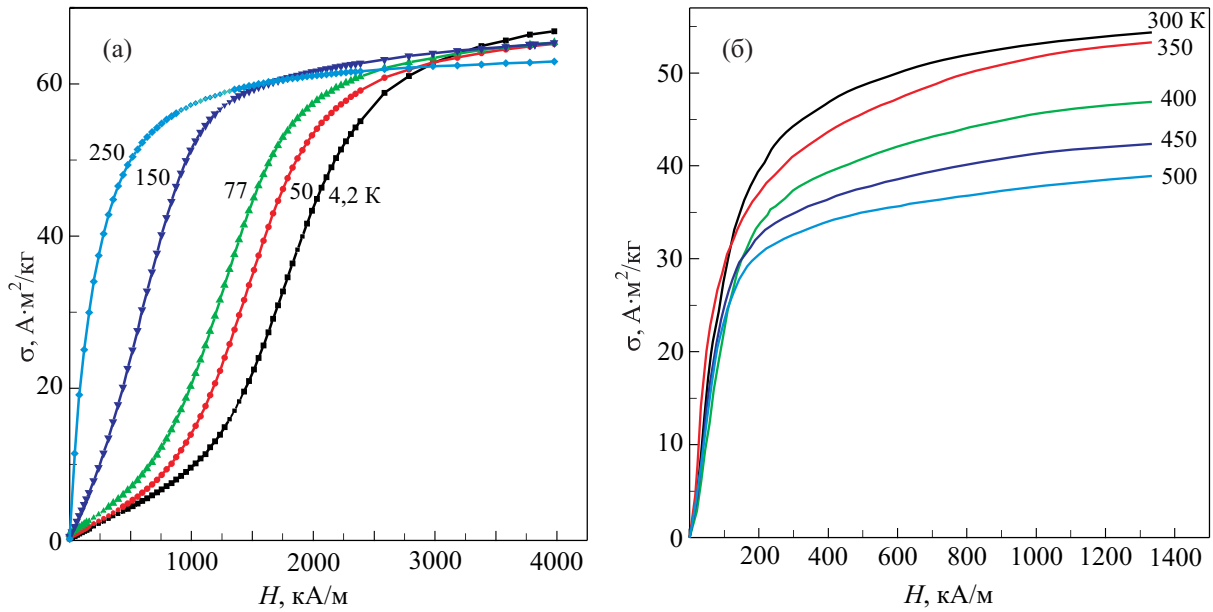


Рис. 3. Семейство кривых намагничивания нанодисперсной системы частиц CoFe_2O_4 для низко- (а) и высокотемпературного (б) диапазонов.

средней по размеру частицы ($d \sim 9$ нм) отношение объема приповерхностного слоя V^{surf} составит 0,37 от объема частицы V (в предположении независимости параметра δ от температуры в рассматриваемом интервале температур. Как было показано для высокоанизотропных гексаферритов в работах [14,15], заметное увеличение параметра δ наблюдается не ранее чем за 50–100 К до температуры Кюри).

Результат сделанной оценки позволяет отнести понятие «поверхностная анизотропия» не сугубо к открытой поверхности частиц, а к некоторому объему

приповерхностной области конечной толщины и характеризовать ее константой $K_s = E_{as}/V^{\text{surf}}$, имеющей ту же размерность, что и константа магнитокристаллической анизотропии (Дж/м^3); здесь E_{as} — энергия «поверхностной» анизотропии.

Для высокодисперсной системы с реальным распределением частиц по размерам в качестве анизотропного параметра целесообразно использовать поле эффективной магнитной анизотропии H_a^{eff} .

Учитывая, что технология получения нанодисперсного ферритового порошка обеспечила высокое качество

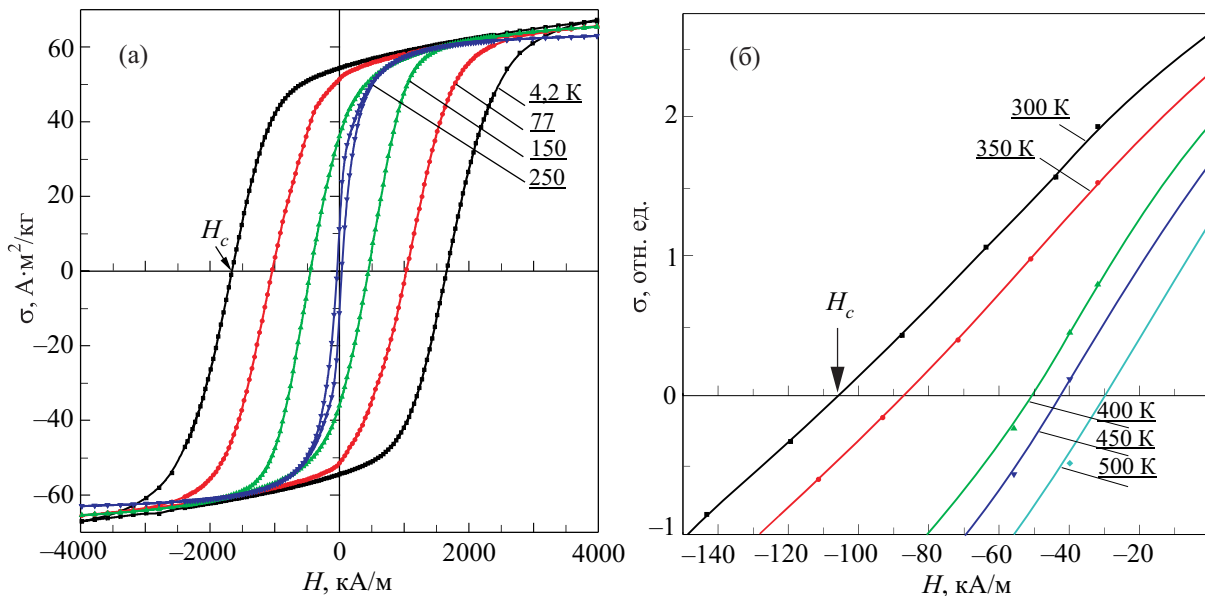


Рис. 4. Петли гистерезиса для низкотемпературной области 4,2–250 К (а) и фрагменты петель гистерезиса для высокотемпературной области 300–500 К (б) для нанодисперсной системы частиц CoFe_2O_4 .

частиц и порошка в целом (отсутствие конгломератов, гранулометрическая и морфологическая однородность (рис.2)), исследуемую систему нанокристаллов можно рассматривать как модельную. Это позволяет определить H_a^{eff} по формуле для системы кристаллитов кубической сингонии с константой магнитокристаллической анизотропии $K_1 > 0$

$$H_c = 0,32H_a, \quad (1)$$

заменив H_a на H_a^{eff} [16] и используя экспериментальные значения коэрцитивной силы (рис. 4).

Температурная зависимость коэрцитивной силы представлена на рис. 5. Обнаружены необычно высокие для малых ферритовых частиц значения H_c при низких температурах. При этом значение H_c при 77 К близко к приводимому в работе [17] для частиц CoFe_2O_4 того же диапазона размеров. Как видно на рис. 6, общий характер зависимости $H_c(T)$, на первый взгляд, отражает уровень и характер температурной зависимости поля магнитокристаллической анизотропии H_{ac} [11,12]. Однако имеют место заметные количественные отличия: если для макроскопического аналога в низкотемпературной области (4,2–250 К) H_{ac} изменяется на 68 %, то изменение H_c для исследуемой системы нанокристаллов составляет 98 % (рис. 5).

С учетом специфики малых частиц — наличия трех вкладов в эффективную магнитную анизотропию:

$$H_a^{\text{eff}} = H_{ac} \left(1 - \frac{V^{\text{surf}}}{V} \right) - H_a^{\text{dem}} \pm H_a^{\text{surf}} \left(\frac{V^{\text{surf}}}{V} \right), \quad (2)$$

где H_{ac} , H_a^{dem} , H_a^{surf} — поля магнитокристаллической анизотропии, анизотропии формы частиц и «поверхностной» анизотропии соответственно.

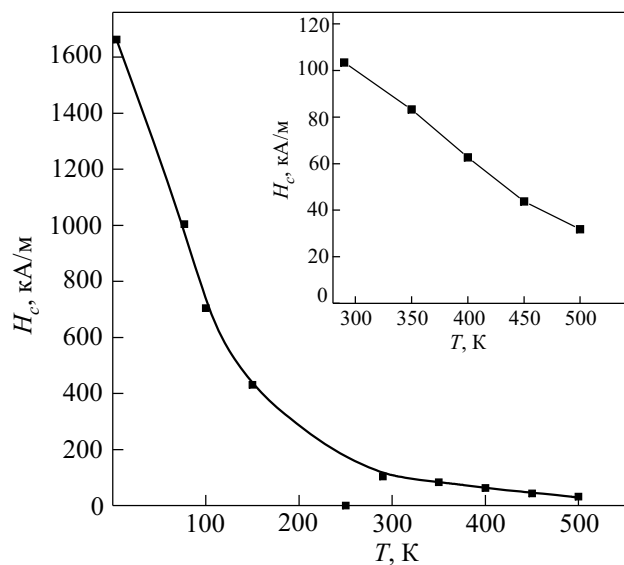


Рис. 5. Температурная зависимость коэрцитивной силы. На вставке: высокотемпературный фрагмент.

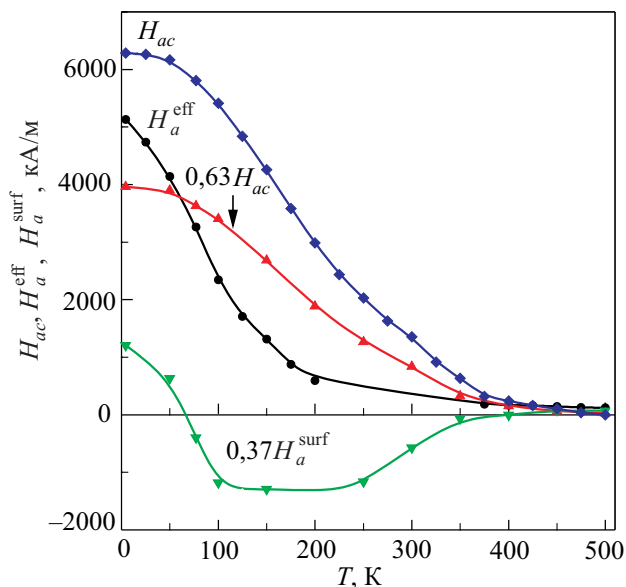


Рис. 6. Температурная зависимость поля эффективной магнитной анизотропии и формирующих его долевых вкладов системы нанокристаллов CoFe_2O_4 в сравнении с магнитокристаллической анизотропией макроскопического аналога.

На рис. 6 приведены также температурные зависимости поля эффективной магнитной анизотропии и формирующих его долевых вкладов. Видно, что при 4,2 К вклад приповерхностной области $0,37 H_a^{\text{surf}}$ положителен и соизмерим с вкладом от объемной части, т.е. вкладом магнитокристаллической анизотропии $0,63 H_{ac}$. При повышении температуры до 60 К вклад H_{ac} практически не изменяется. В то же время вклад H_a^{surf} в этом температурном интервале претерпевает резкое уменьшение до нуля с последующей переменой знака при $T \sim 60$ К, обуславливая тем самым резкое уменьшение результирующего H_a^{eff} . Отрицательный вклад H_a^{surf} при повышении температуры растет, стабилизируется в интервале 100–250 К, затем уменьшается и при $T > 350$ К становится пренебрежимо малым. Вклад H_a^{dem} на рис. 6 не приводится из-за слабой анизотропии формы частиц: при максимальном размере (9,7 нм) в плоскости (001) и минимальном (8,5 нм) в почти перпендикулярной к ней плоскости (210) размагничивающий фактор частицы $N = 0,64$ и H_a^{dem} не превышает 6 % от H_a^{eff} в низкотемпературном интервале.

Обнаруженная низкотемпературная аномалия (изменение знака вклада «поверхностной» анизотропии) нашла свое отражение в виде минимума при $T \sim 60$ К на температурной зависимости намагниченности образца, изначально не подвергавшегося воздействию магнитного поля (рис. 7), и в виде «излома» при той же температуре на температурной зависимости высокополевой восприимчивости (рис. 7, вставка). Указанные эффекты позволяют предположить изменение магнитной структуры приповерхностного слоя частиц.

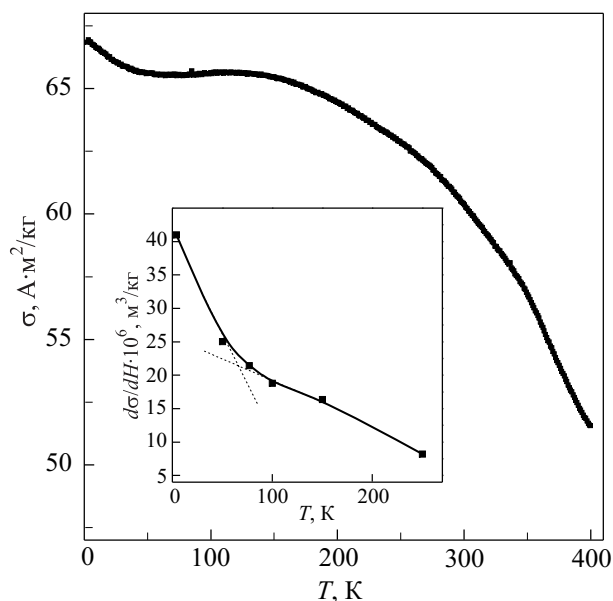


Рис. 7. Температурная зависимость удельной намагниченности в магнитном поле 4000 кА/м. На вставке: высокополевая восприимчивость $d\sigma/dH = f(T)$.

5. Заключение

Впервые на системе малых частиц с размерами у нижней границы нанометрового диапазона феррита CoFe_2O_4 при 4,2 К обнаружен гигантский магнитный гистерезис, а также ряд низкотемпературных эффектов при 60 К: изменение знака вклада «поверхностной» анизотропии в эффективную анизотропию, аномалия температурной зависимости намагниченности в поле 4000 кА/м и излом кривой зависимости высокополевой восприимчивости от температуры. В перечисленных эффектах проявилось влияние структурно-дефектного приповерхностного слоя частиц на формирование магнитных свойств нанодисперсной системы феррита кобальта.

Работа выполнена в рамках проекта МОН Украины №0112U005918 при частичной поддержке УНТЦ (проект 5205)

1. A.S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik, and E.D. Kovtun, *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 139 (1996).
2. Г.С. Криничик, А.П. Хребтов, А.А. Аскоченский, В.Е. Зубов, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 466 (1973).
3. Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, А.С. Камзин, *ФТТ* **47**, 1261 (2005).
4. H. Pfeiffer and W. Schuppel, *J. Magn. Magn. Mater.* **130**, 92 (1994).
5. J.C. Slonczewski, *J. Appl. Phys.* **32**, 253 (1961).
6. L. Neel, *Compt. Rend.* **224**, 1488 (1947).
7. Sh. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, Sh.X. Wang, and G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 273 (2004).

8. J. Rodriguez-Carvajal and T. Roisnel, *Commission for Powder Diffraction, International Union for Crystallography*, Newsletter No. 20 (May–August) Summer (1998).
9. T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonca, M.R. Nunes, and F.M Costa, *Solid State Sci.* **5**, 383 (2003).
10. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3475 (1991).
11. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
12. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения*, Мир, Москва (1987).
13. A.H. Morrish and K. Haneda, *J. Appl. Phys.* **63**, 4258 (1988).
14. А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум, *ЖЭТФ* **111**, 1426 (1997).
15. Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, А.С. Камзин, *ФТТ* **45**, 2033 (2003).
16. С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*, т. 2, Мир, Москва (1976).
17. K. Maaz, Arif Mumtaz, S.K. Hasanian, and Abdullah Ceylan, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 289 (2007).

The surface magnetic anisotropy of the CoFe_2O_4 nanoparticles with giant low-temperature hysteresis

K.A. Mozul', L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, A.N. Bludov, V.O. Pashchenko, V.N. Baumer, V.V. Vashchenko, M.A. Kolosov, A.P. Kryshtal', and M.F. Prodanov

The ferrimagnetic nanoparticles of CoFe_2O_4 of size 4–16 nm were synthesized by the pyrolysis of a Fe and Co acetylacetonates mixture. The field dependences of magnetization and hysteresis loops were investigated in magnetic fields up to 4000 kA/m at temperatures varied from 4.2 to 500 K. A considerable alternating contribution of “surface” anisotropy to the effective magnetic anisotropy of the nanoparticles was observed. It is found that there is a correlation between the magnetic properties that represent the specificity of small particles namely, between “surface” anisotropy, magnetization, high-field susceptibility.

PACS: **75.75.-c** Magnetic properties of nanostructures;
75.30.Gw Magnetic anisotropy;
75.50.Gg Ferrimagnetics.

Keywords: ferrimagnet, cobalt spinel, nanocrystal, technology, magnetic hysteresis, surface anisotropy.